

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA  
Peperiksaan Semester Pertama

Sidang 1987/88

KAA 431/3 - Kaedah Elektroanalitis

Tarikh: 28 Oktober 1987

Masa: 2.15 ptg. - 5.15 ptg.

(3 jam)

---

Jawab mana-mana LIMA soalan.

Jawab setiap soalan dalam buku jawapan yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan (11 muka surat).

---

[Maklumat-maklumat penting seperti jadual penurunan piawai, formula elektrokimia tindakbalas-tindakbalas elektrod dan lain-lain ada dilampirkan bersama].

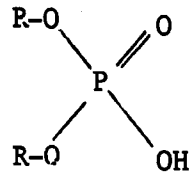
1. (a) Sel elektrokimia adalah terdiri daripada beberapa elektrod yang direndam di dalam larutan elektrolit.
- (i) Kenapakah pada amnya saiz elektrod rujukan dan elektrod pelengkap dibuat lebih besar daripada saiz elektrod kerja? (2 markah)
  - (ii) Takrifkan tiga proses pengangkutan jisim di dalam sel. (6 markah)
  - (iii) Apakah proses pengangkutan jisim yang terdapat di dalam kaedah polarografi dan bagaimanakah caranya untuk memastikan hanya pengangkutan jisim jenis ini sahaja yang berlaku? (2 markah)
- (b) Katakan anda ingin menggunakan kaedah potensiometri terus bagi menentukan ion oksalat,  $C_2O_4^{2-}$ , dengan menggunakan sel berikut:
- $$Ag | Ag_2C_2O_4(p), C_2O_4^{2-}(\text{larutan anu}) || AgCl(p), KCl(p) / Ag$$
- (i) Terbitkan satu persamaan yang sesuai bagi mengaitkan keupayaan yang disukat dengan  $PC_2O_4$ .

(6 markah)

(ii) Salah satu komponen keupayaan yang disukai ialah keupayaan simpangan cecair. Bagaimanakah keupayaan ini terbentuk?

(4 markah)

2. (a) Anda ingin menentukan  $\text{Ca}^{2+}$  melalui kaedah potensiometri. Anda bernasib baik kerana mempunyai satu cecair organik sejenis diester alifatik jenis asid fosforil yang spesifik terhadap  $\text{Ca}^{2+}$ :



(i) Lukiskan satu rekabentuk yang lengkap bagi anda membentuk elektrod pemilih ion bagi  $\text{Ca}^{2+}$ .

(ii) Terangkan bagaimana elektrod anda akan beroperasi.

(8 markah)

(b) Sebanyak 25.00 ml larutan anu  $\text{Ca}^{2+}$  telah ditentukan dengan menggunakan elektrod yang anda bentuk di atas. Keupayaan 0.4965 V diperolehi. Selepas penambahan 2.00 ml,  $5.45 \times 10^{-2}$  M  $\text{CaCl}_2$ , keupayaan berubah kepada 0.4117 V. Kira kepekatan  $\text{Ca}^{2+}$  di dalam larutan anu tersebut.

(6 markah)

(c) Sel berikut didapati mempunyai keupayaan 0.3764 V: Elektrod membran  $\text{Mg}^{2+} | \text{Mg}^{2+} (a=6.87 \times 10^{-3} \text{ M}) || \text{SCE}$   
Apabila larutan  $\text{Mg}^{2+}$  di atas ditukarkan kepada satu larutan anu  $\text{Mg}^{2+}$ , keupayaan berubah kepada 0.4464 V. Kira pMg bagi larutan anu ini.

(6 markah)

3. (a) Polarogram bagi  $Zn^{2+}$  sentiasa memberikan maksimum polarografi. Maksimum ini boleh dihapuskan dengan penambahan bahan aktif permukaan seperti gelatin.

- (i) Huraikan kenapa maksimum polarografi wujud bagi  $Zn^{2+}$ .
- (ii) Terangkan bagaimana bahan seperti gelatin berjaya menghapuskan maksimum polarografi ini.

(6 markah)

(b) Salah satu kegunaan polarografi ialah menentukan formula bagi sesuatu kompleks logam. Data berikut ialah proses penurunan  $2.00 \times 10^{-3} \text{ M Pb}^{2+}$  dalam larutan  $0.100 \text{ M KNO}_3$  dan penambahan beberapa kepekatan ligan,  $A^-$ :

<u>Kepakatan <math>A^-</math>, M</u>	<u><math>E_{1/2}</math> lawan S.C.E, V</u>
0.000	-0.405
0.0200	-0.473
0.0600	-0.507
0.1007	-0.516
0.300	-0.547
0.500	-0.558

(i) Berdasarkan data di atas, terbitkan formula bagi kompleks plumbum yang terbentuk.

(7 markah)

(ii) Kiralah pemalar pembentukan untuk kompleks ini jikalau  $n$ , elektron terlibat, ialah dua dan pemalar pembauran bagi kompleks dan ion bebas dianggap serupa.

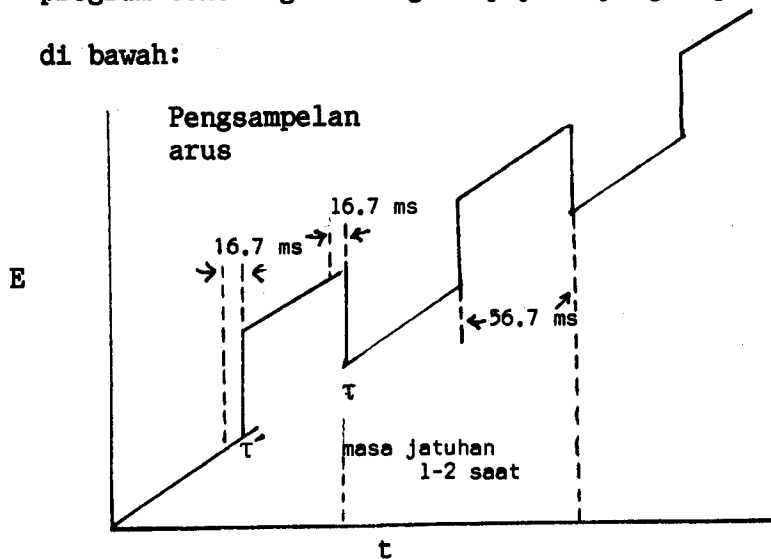
(7 markah)

.../4-

4. (a) (i) Satu larutan 50.0 ml  $Pb^{2+}$  memberikan arus pembauran 15.0  $\mu A$ . Apabila 10.0 ml larutan piawai  $1.00 \times 10^{-3} M$   $Pb^{2+}$  ditambah kepada larutan anu, arus pembauran meningkat kepada 22.5  $\mu A$ . Kira kepekatan  $Pb^{2+}$  di dalam larutan asal.
- (ii) Kira pemalar pembauran untuk  $Pb^{2+}$  di dalam kes di atas jikalau kadar pengaliran jisim raksa,  $m$ , ialah 3.11 mg/s dan masa jatuhan,  $t$ , ialah 3.87 s.

(10 markah)

- (b) (i) Jelaskan prinsip polarografi denyut pembezaan berdasarkan program bentuk gelombang keupayaan yang digunakan seperti di bawah:

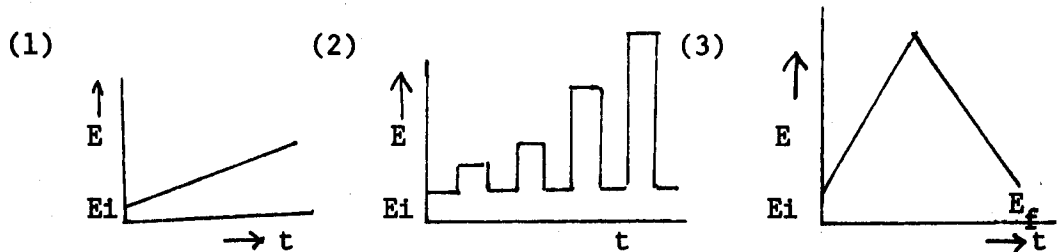


- (ii) Mengapakah arus yang dirakam berbentuk puncak?

(10 markah)

.../5-

5. (a) Berikut ialah beberapa bentuk gelombang keupayaan yang digunakan di dalam beberapa kaedah voltametri:



(1) Berikan nama kaedah yang menggunakan bentuk gelombang 1, 2 dan 3. Lakarkan bentuk gerakbalas yang diperolehi daripada penggunaan tiap-tiap bentuk gelombang tersebut.

(3 markah)

(ii) Bentuk gelombang manakah yang paling sesuai untuk penganalisan kuantitatif dan yang manakah pula sesuai untuk penganalisan kualitatif? Jelaskan.

(5 markah)

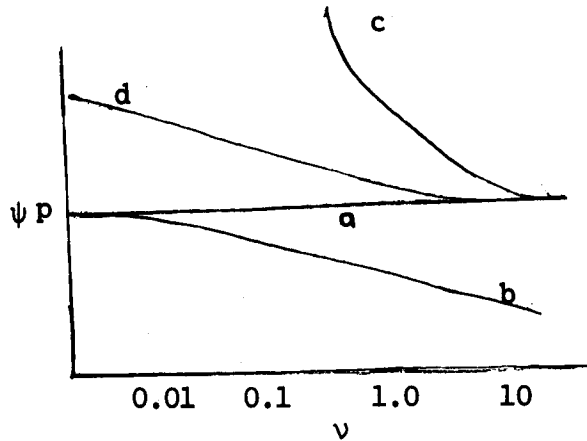
(b) Salah satu kegunaan voltametri elektrod pegun (VEP) ialah menganalisa jenis-jenis tindakbalas yang berlaku di elektrod. Salah satu parameter yang digunakan ialah arus puncak yang diberikan sebagai fungsi  $\psi_p$ :

$$\psi_p = \frac{i_p}{nFAD^{\frac{1}{2}} C^O (nFv/RT)^{\frac{1}{2}}}$$

(Bersambung)

.../6-

Di bawah adalah plot  $\psi_p$  berlawanan kadar imbasan,  $\nu$



(i) Namakan jenis-jenis tindakbalas elektrod yang bersesuaian dengan keluk-keluk a, b, c dan d.

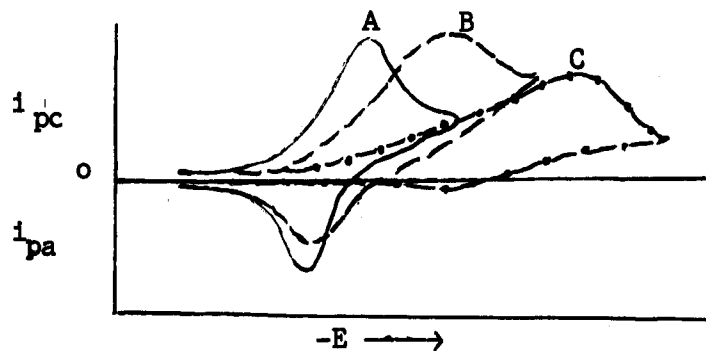
(4 markah)

(ii) Jelaskan bagaimana tiap-tiap tindakbalas elektrod di atas memberikan keluk-keluk tersebut.

(8 markah)

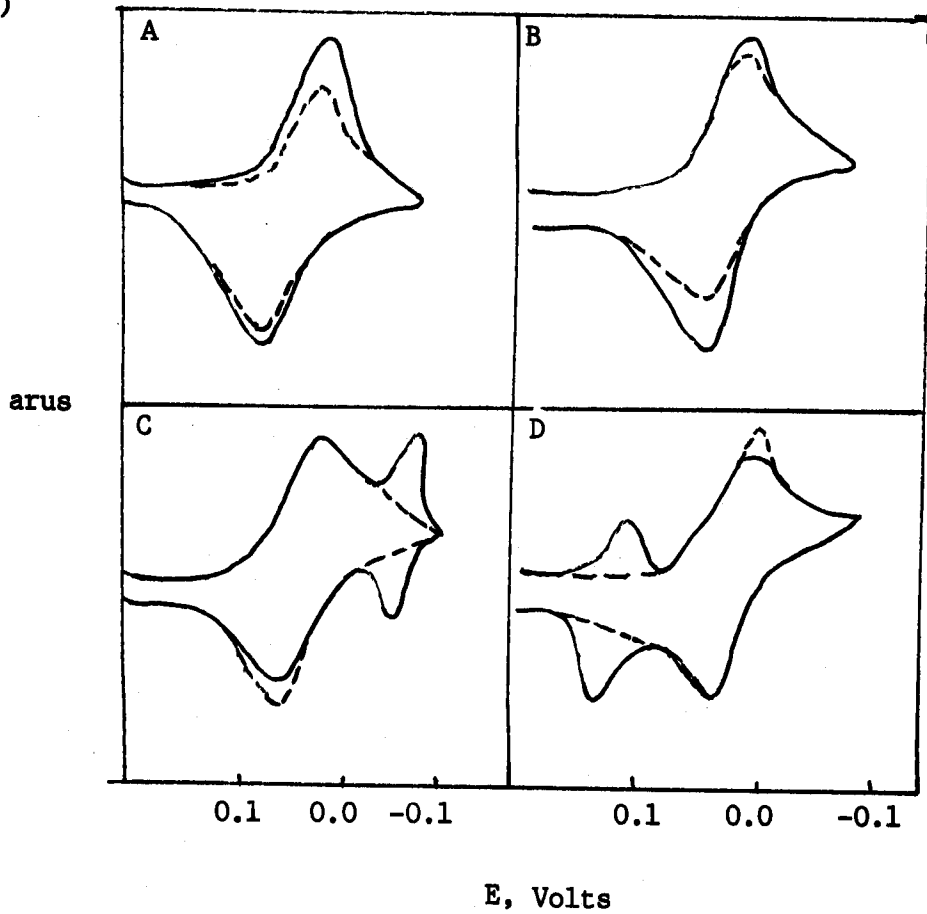
6. (a) Kaedah voltametri berkitar boleh menunjukkan dengan jelas melalui bentuk voltammogram yang diperolehi sama ada tindakbalas yang terlibat berbentuk berbalik, kuasi berbalik dan tak berbalik.

(i) Berpandukan voltammogram A, B dan C, nyatakan yang mana satu berbalik, kuasi berbalik dan tak berbalik. Kenapa?



(6 markah)

(11)

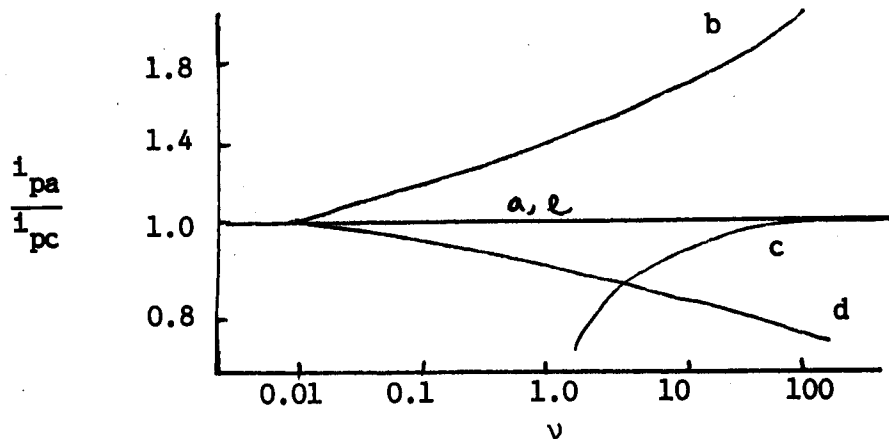


Voltammogram A-D adalah menunjukkan fenomena penjerapan spesies ke atas permukaan elektrod. Voltammogram dengan garis berpisah ialah voltammogram bagi sistem tanpa penjerapan. Berpandukan ini tentukan bagi tiap-tiap kes, jenis penjerapan apa yang berlaku di elektrod.

(4 markah)

.../8-

- (b) Kaedah voltametri berkitar juga boleh digunakan untuk mengenali beberapa jenis tindakbalas elektrod melalui keluk nisbah arus puncak anodik dengan arus puncak katodik melawan kadar imbasan:



Bagi tiap-tiap keluk di atas berikan tindakbalas elektrod yang bersesuaian dan jelaskan.

(10 markah)

7. (a) (1) Jelaskan perbezaan antara kaedah elektrogravimetri dan kaedah analisis kulometri terus.

(3 markah)

- (ii) Satu sampel 9.14 mg asid pikrik tulen,  $(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  dilarutkan di dalam 0.1 M HCl dan kemudiannya diturunkan melalui kulometri keupayaan terkawal pada - 0.65 V lawan S.C.E.. Jikalau cas yang dirakamkan oleh kulometer ialah 65.7 Coulombs, kira bilangan elektron yang terlibat dalam penurunan asid pikrik?

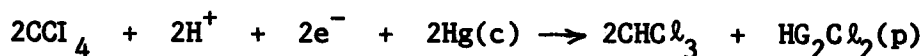
(Jisim molekul relatif asid pikrik: 229.05)

(7 markah)

.../9-



(b) Karbon tetraklorida,  $\text{CCl}_4$  boleh diturunkan di dalam metanol kepada kloroform,  $\text{CHCl}_3$ , dikatod raksa pada - 1.0 V:



Kloroform pula boleh bertindakbalas memberikan metana pada - 1.80 V:



Satu sampel seberat 0.750 g mengandungi  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  dan lain-lain

spesies organik lengai memberikan 11.63 coulombs apabila

dielektrolisis pada - 1.0 V. Penurunan seterusnya pada -1.80 V

pula memberikan 44.24 coulombs. Kira peratus  $\text{CCl}_4$  dan  $\text{CHCl}_3$

yang terdapat di dalam sampel di atas.

Jisim molekul relatif  $\text{CCl}_4$  : 153.83

$\text{CHCl}_3$  : 119.38

(10 markah)

SIMBOL SEBUTAN-SEBUTAN ELEKTROKIMIA

A = luas permukaan

$C^0$  = kepekatan larutan pukal

D = pekali pembauran

F = pemalar faraday,  $9.64870 \times 10^4$  coulomb  $\text{mol}^{-1}$

n = nombor elektron

R = pemalar gas -  $8.3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = suhu, kelvin

v = kadar imbasan

E = keupayaan

$E_1$  = keupayaan awal

$E_f$  = keupayaan akhir

$i_{pc}$  = arus puncak katodik

$i_{pa}$  = arus puncak anodik

Q = kuantiti keelektrikan

Keupayaan piawai

<u>Kupel Elektrod</u>	<u>Keupayaan, V</u> <u>VS S.C.E</u>
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.7991
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.222
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.37
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.763

Persamaan-persamaan elektrokimia

$$J_o(X,t) = \frac{D \partial C(X,t)}{\partial X}$$

$$\left[ \frac{\partial C(X,t)}{\partial t} \right]_X = D \left[ \frac{\partial^2 C(X,t)}{X^2} \right]_t$$

$$i = nFAD \left( \frac{\partial C}{\partial X} \right)_{X=0}$$

$$i_t = nFAC_o (D/\pi t)^{1/2}$$

$$i_{net} = nFA K_{s,h} \left[ C_o e^{-\alpha nF(E-E^{\circ'})/RT} - C_R e^{(1-\alpha)nF(E-E^{\circ'})/RT} \right]$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_m^{n+}$$

$$E_{obs} = K + \frac{0.0591}{n} pM$$

$$\Delta E = S \log \left( \frac{C_o + C\Delta}{C_o} \right)$$

$$i_d = 607 n CD^{1/2} m^{2/3} t_d^{1/6}$$

$$i_c = K C_{dl} [E_{cm} - E] M^{2/3} t^{-1/3}$$

$$C_u = \frac{C_s V Id_1}{(V_u + V_s) Id_2 - V_u Id_1}$$

$$E_{1/2}(k) = E^{\circ}_{M^{n+}}, M(ng) - \frac{0.059}{n} \log K_f + 0.059 \log \left[ \frac{D_m(Hg)}{D_{mxp}} \right]^{1/2} - \frac{0.059}{n} p \log [X^-]$$

$$E_{1/2}(k) - E_{1/2}(b) = \frac{-0.059}{n} \log K_f - \frac{0.059}{n} p \log [X^-]$$

Tindakbalas-Tindakbalas Elektrod

1. pemindahan elektron berbalik; E:  $O+e \rightleftharpoons R$

2. tindakbalas kimia terdahulu;



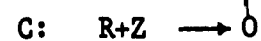
3. mekanisme EC;



4. mekanisme EC;



5. penjanaan bermangkin;



oooo0000oooo